

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets : B01J 45/00, C08F 12/32		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/11056 (43) Date de publication internationale: 18 avril 1996 (18.04.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01287 (22) Date de dépôt international: 4 octobre 1995 (04.10.95)		(81) Etats désignés: BG, BY, CN, CZ, JP, RO, RU, SK, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 94/11904 5 octobre 1994 (05.10.94) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR). L'AIR LIQUIDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex 07 (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUILARD, Roger [FR/FR]; 48, rue du Cottage, F-21121 Fontaine-les-Dijon (FR). CHOLLET, Hervé [FR/FR]; Résidence "Les Crais", F-21380 Asnières-les-Dijon (FR). GUIBERTEAU, Philippe [FR/FR]; 10, route de Saucy, F-21380 Messigny-et-Vantoux (FR). COCOLIOS, Panayotis [FR/FR]; 19, rue de Versailles, F-78150 Le Chesnay (FR).			
(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).			
(54) Title: POLYAZACYCLOALKANES, TRI, TETRA OR PENTAAMACROCYCLIC COMPLEXES GRAFTED TO A SUPPORT (54) Titre: POLYAZACYCLOALKANES, COMPLEXES TRI-, TETRA- OU PENTAAMACROCYCLIQUES GREFFES SUR UN SUPPORT			
(57) Abstract <p>Polyazacycloalkanes having 3, 4 or 5 nitrogen atoms, tri, tetra or pentaazamacrocyclic transition metal complexes and methods for the manufacture of said polyazacycloalkanes. The object of the invention is to provide polyazacycloalkanes capable of trapping metal cations and, in particular U, Pu, Am, Ce, Eu, Al, Gd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Au, Mg or Pb or complexes capable of trapping oxygen especially in a gas mixture. The invention is suitable, in particular, for treating liquid effluents discharged by nuclear power plants.</p>			
(57) Abrégé <p>L'invention concerne des polyazacycloalcane à 3, 4 ou 5 atomes d'azote, des complexes tri-, tétra- ou pentaazamacrocycliques de métaux de transition et les procédés de fabrication de ces polyazacycloalcane. Le but de l'invention est de former des polyazacycloalcane susceptibles de piéger des cations métalliques et notamment U, Pu, Am, Ce, Eu, Al, Gd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Au, Mg ou Pb ou des complexes susceptibles de piéger notamment l'oxygène dans un mélange de gaz. L'invention s'applique plus particulièrement au traitement d'effluents liquides provenant de centrales nucléaires.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Bresil	JP	Japon	PT	Portugal
BV	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

POLYAZACYCLOALCANES, COMPLEXES TRI-, TETRA- OU PENTAAMACROCYCLIQUES GREFFÉS SUR UN SUPPORT.

5

La présente invention concerne des polyazacycloalcanes, des complexes tri-, tétra-, ou pentaamacrocycliques, un procédé de fabrication de ces polyazacycloalcanes substitués ou non, greffés soit sur un polymère organique, soit sur un gel de silice et les utilisations de tels polyazacycloalcanes greffés dans l'élimination de cations métalliques présents dans un liquide qui peut être un effluent et de complexes de polyazacycloalcanes dans la séparation du dioxygène de l'air.

Actuellement, les effluents des usines de retraitement de combustibles nucléaires irradiés et les effluents technologiques de centres nucléaires sont traités dans une tour d'évaporation industrielle, c'est-à-dire une colonne à plateaux dans laquelle on réalise une distillation sous pression réduite. Une telle technique a permis d'appauvrir des effluents à faible contamination α , c'est-à-dire par exemple pour le centre du C.E.A. (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) de VALDUC, des effluents ayant une contamination inférieure à $1,5 \cdot 10^7$ Bq/m³ en éléments α et inférieure à 50 g/l en charge saline. On obtient un concentrat contenant la quasi-totalité de l'activité α et une charge saline de l'ordre de 300 g/l. Ce concentrat est traité et conditionné ultérieurement dans du béton. Cette technique permet également d'amener des évaporats qui constituent 90 % de la phase aqueuse des effluents traités, jusqu'à une activité de 300 à 500 Bq/m³, donc bien inférieure à la valeur de rejet autorisée

actuellement (1000 Bq/m^3). Cette technique permettait jusqu'à présent le rejet de ces effluents dans l'environnement, après contrôle des éléments toxiques, radiologiques et chimiques.

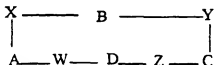
5 Or, à partir de 1994, les nouvelles normes imposées pour le rejet dans l'environnement des effluents sont beaucoup plus strictes. Ainsi, pour le Centre du C.E.A. de Valduc par exemple, tout rejet d'effluent devra présenter une contamination α au
10 maximum de 1 Bq/m^3 . Ces effluents devront donc être totalement épurés pour atteindre le rejet "nul" à l'environnement.

La technique d'évaporation actuelle ne permet pas d'atteindre la nouvelle norme de rejet autorisée, car
15 le phénomène d'entraînement de la contamination α à la vapeur ne peut être supprimé. Ainsi, cette technique n'est pas suffisamment efficace et conduit à l'obtention de solutions très faiblement chargées dont l'activité radioactive est comprise entre 200 et $300 \text{ Bq}\alpha$
20 $/\text{m}^3$ (inférieure à $1000 \text{ Bq}\alpha/\text{m}^3$).

Il est donc nécessaire de mettre au point des agents complexants permettant le traitement des évaporats issus des tours d'évaporation industrielles, afin d'éliminer les dernières traces en éléments
25 émetteurs α . En outre, ces agents complexants pourraient également être utilisés pour traiter les effluents en amont de la tour d'évaporation industrielle afin de pouvoir éventuellement remplacer cette tour, tout en obtenant des effluents présentant
30 les activités conformes aux nouvelles normes de rejet dans l'environnement.

On connaît déjà d'après l'art antérieur des composés macrocycliques ayant d'excellentes propriétés complexantes vis-à-vis des cations, d'anions ou même de
35 molécules neutres. Ainsi, le document FR 2 643 370 (au

nom de l'Air Liquide) décrit des dérivés de formule générale suivante :



- 5 dans laquelle A, B, C et D peuvent représenter $-(\text{CH}_2)_x-$, x étant compris entre 1 et 4 et W, X, Y et Z peuvent représenter $=\text{N}-(\text{CH}_2)_y-\text{COR}$, y étant compris entre 1 et 4 et R représentant un groupe OH, NH_2 ou OR'. Ces dérivés peuvent être utilisés comme complexants d'éléments métalliques et sous forme complexée comme pièges à oxygène.
- 10

Toutefois, ces dérivés macrocycliques sont généralement très solubles dans l'eau. De ce fait, 15 l'utilisation, la récupération et la régénération de ces dérivés en solution ne sont pas très aisées. Pour ces raisons, plusieurs modes de fixation ont été développés pour greffer ces dérivés macrocycliques sur des supports organiques ou inorganiques non 20 aquasolubles. Ainsi, le brevet US 4 943 375 divulgue un macrocycle greffé sur de la silice, utilisable dans une colonne de séparation pour piéger un ion donné présent dans une solution de plusieurs ions.

- La demande de brevet FR 2 613 718 décrit des 25 tétramines cycliques greffées sur un polymère et susceptibles d'être utilisées pour l'extraction sélective et/ou le dosage des ions des métaux de transition et des métaux lourds. Toutefois, ces macrocycles greffés présentent l'inconvénient de ne pas 30 être sélectifs d'un type particulier de métaux.

Dans le domaine du nucléaire, la demande de brevet EP 0 347 315 décrit un procédé pour séparer, au moyen d'éthers-couronnes, l'uranium et le plutonium présents

dans un milieu aqueux provenant du retraitement des combustibles nucléaires irradiés. L'éther-couronne peut être le DCH 18C6, le DCH 24C8 ou le DB 18C6.

Les applications de ces polymères modifiés sont a priori nombreuses, telles que par exemple le piégeage d'éléments métalliques contenus dans des effluents, la purification de solvants organiques contaminés par divers cations produits dans l'industrie de l'électronique, (voir C. Pong, "Polymer material for electronic applications", E.D. Felt, C.W. Wilkin, Eds : ACS Symposium Series 184, American Chemical Society ; Whashington D.C., 1982, 171-183) ou l'utilisation de gels de silice modifiés par des complexes de cuivre, en chromatographie en phase liquide (voir M.A. Bagnoud, W. Haerdi, J.L. Veuthey, Chromatographia, 1990, 29, (9/10), 495-499). En outre, une application particulièrement intéressante concerne les propriétés de coordination sélective de molécules gazeuses (O_2 , CO_2) que présentent un certain nombre de complexes formés par ces macromolécules avec $Co(II)$, $Fe(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, etc...

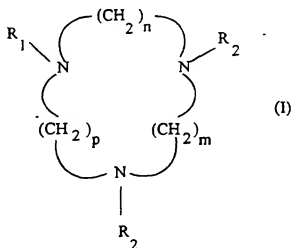
Durant la dernière décennie, un procédé de production du dioxygène d'un concept nouveau a été développé. S'inspirant des systèmes naturels de transport de dioxygène (hémoglobine, hémocyanine), il est réalisé en solution. Ce procédé met en oeuvre essentiellement les complexes Co^{II} , Fe^{II} , Cu^{II} de tétraazamacrocycles, de bases de Schiff ou de porphyrines. Ces derniers fixent sélectivement le dioxygène de l'air et l'étape de désorption peut être réalisée par voie électrochimique. Ce procédé en solution est le plus souvent limité par la durée de vie des complexes oxygénés. Ceux-ci subissent en effet des réactions de dégradation irréversibles par hydrolyse

acide pour former des complexes inertes n'ayant plus d'affinité pour le dioxygène.

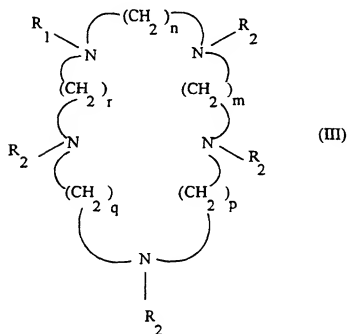
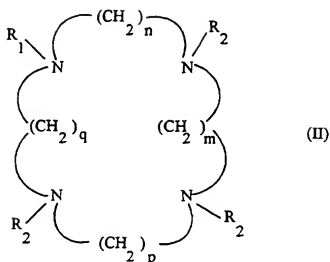
Cependant, il a été démontré que le greffage de complexes capables de coordonner le dioxygène, sur des matrices solides organiques ou inorganiques permettait d'annihiler les processus de décomposition observés en solution, voir par exemple l'article de J.P. Collman et al., J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 2048 ou l'article de J.H. Fuhrhop et al., J. Macromol. Sci. Chem., 1979, A13, 545. De plus, une concentration suffisamment faible en complexes greffés éloigne raisonnablement les centres métalliques pour empêcher toute formation d'espèces binucléaires. Enfin, le choix d'un polymère relativement hydrophobe réduit la teneur en eau de la matrice et donc l'hydrolyse du complexe oxygéné.

L'invention a pour but de résoudre les inconvénients de l'art antérieur.

A cet effet, l'invention concerne des polyazacycloalcanes, caractérisés en ce qu'ils répondent à l'une des trois formules (I), (II), (III) ci-dessous :



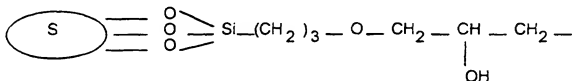
6



5

dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, R_1 est un support solide, R_2 représente l'atome d'hydrogène ou le groupe $(CH_2)_2-R_3$, R_3 étant un groupement fonctionnel choisi dans le groupe constitué par $COOH$, $CONH_2$, CH_2OH , CN ou $COOR_4$, R_4 représentant un groupe alkyle ou benzyle, ou R_2 représente le groupe $-(CH_2)-R_5$, R_5

- représentant COOH ou PO₃R₆, R₆ représentant un groupe alkyle ou l'hydrogène, à l'exclusion (a) des polyazacycloalcanes de formule (II) dans laquelle R₁ représente un support solide
- 5 dérivé de la silice, répondant à la formule :

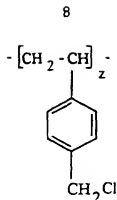


- S représentant un gel de silice,
- 10 chaque R₂ représente l'atome d'hydrogène et (i) n et p sont égaux à 2 et m et q sont égaux à 3 ou (ii) n et p sont égaux à 3 et m et q sont égaux à 2 et (b) des polyazacycloalcanes de formule (II) dans laquelle R₁ représente un support solide consistant en un polymère
- 15 organique et chaque R₂ représente l'atome d'hydrogène

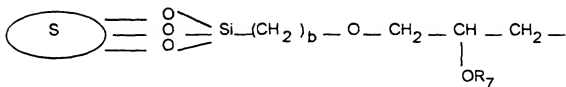
Les gels de silice S tels qu'utilisés dans l'invention sont définis par KIRK-OTHMER ; Encyclopedia of Chemical Technology ; 3ème ed., vol. 20, p. 773-775.

- Le document de M.A. Bagnoud et al., "Outer-sphere
- 20 ligand-exchange chromatography with copper loaded macrocyclic-bonded silica column", Chromatographia, 1990, 29, 9/10, 495-499 divulgue le composé (a) exclu, tandis que le document FR-A-2 613 718 divulgue le composé (b) exclu.

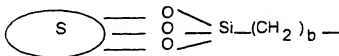
- 25 Le support solide peut être un polymère organique, réticulé ou non et en particulier un reste d'un polymère organique réticulé ou non, à terminaison halogénure d'alkyle ou chlorure d'alkyle, tel qu'un reste d'un polystyrène chloro-méthylé de formule :



ou être un dérivé de la silice répondant à la formule :



ou à la formule :



S représentant un gel de silice, b étant compris entre 1 et 4 et de préférence égal à 3 et R₇ étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

On entend par reste d'un polymère organique réticulé ou non, à terminaison halogénure d'alkyle, un polymère dont le ou les halogènes ont été totalement ou partiellement substitués.

De préférence, la granulométrie du polystyrène chloro-méthylé et celle du support solide dérivé de la silice sont comprises entre 20 et 400 mesh, ou mieux entre 20 et 70 mesh. Il s'agit de la granulométrie du polystyrène chloro-méthylé et non de la granulométrie du reste qui peut être différente.

Lorsque tous les atomes d'azote de ces différents macrocycles sont substitués par des groupes propionate, ces macrocycles présentent de remarquables propriétés

de complexants des métaux des séries des lanthanides et actinides et notamment de l'euporium et du gadolinium. Une analyse aux rayons X montre que la coordination de l'atome métallique avec le macrocycle est réalisée par les atomes d'oxygène des groupements carboxylate alors que les macrocycles proches décrits par exemple dans l'article de Spirlet et al., Inorg. Chem. 1984, 359-363 ou dans l'article de Dubost et al., C.R. Acad. Sci. Paris Ser. 2, 1991, 312, 349-354, l'atome métallique est coordonné à la fois aux atomes d'azote et d'oxygène. Ce résultat est imputable à la nature des groupes portés sur les atomes d'azote des macrocycles selon l'invention.

R_1 étant un support solide, les macrocycles peuvent être utilisés dans des procédés de traitement des effluents utilisant des colonnes d'extraction.

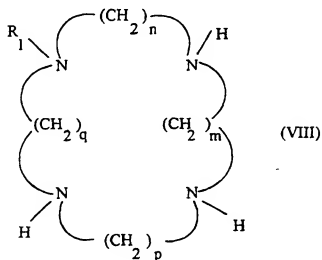
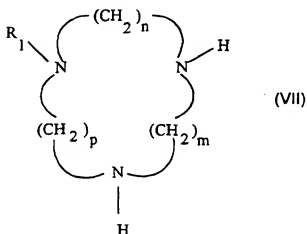
Ainsi, lorsque le support solide est un gel de silice, le produit obtenu est d'un coût réduit, il est facilement régénérable par simple traitement à l'acide, stable dans la plupart des solvants organiques et inerte vis-à-vis de nombreux produits chimiques. En outre, ce produit peut être utilisé sous pression, en milieu comburant ou oxydant.

Lorsque le support solide est du type résine de Merrifield (marque déposée), commercialisée par la Société Aldrich, le produit obtenu est physiologiquement inerte et peut être utilisé comme complexant sélectif d'éléments sanguins, par exemple pour l'élimination du cation Cu^{2+} dans un traitement de dialyse.

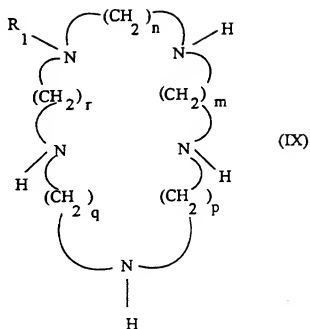
L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un polyazacycloalcane substitué, greffé sur un support solide et consistant à faire réagir un excès de $CH_2=CH-R_3$, R_3 étant un groupe fonctionnel choisi parmi $-COOH$, $-CONH_2$, $-CH_2-OH$, $-CN$ ou $-COOR_4$, R_4

étant un groupe alkyle ou benzyle, en présence d'un solvant polaire comme l'éthanol, de préférence l'éthanol absolu, avec un polyazacycloalcane greffé sur un support solide R_1 , répondant à l'une des formules

5 (VII), (VIII) ou (IX) suivantes :

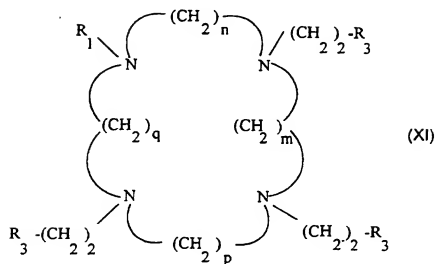
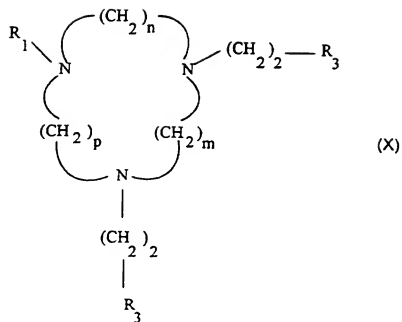


11

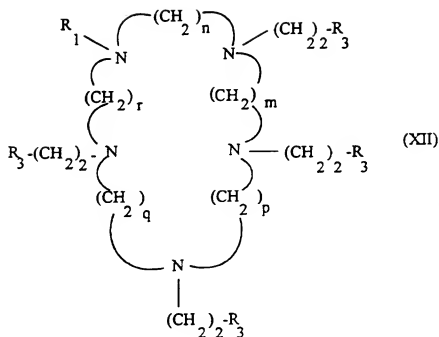


- dans lesquelles n , m , p , q ou r qui peuvent être
 identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, et R_1 est
 un support solide sur lequel est greffé l'atome d'azote
 et est choisi parmi un polymère organique réticulé ou
 non, de préférence un reste d'un tel polymère à
 terminaison halogénure d'alkyle du type résine de
 Merrifield (marque déposée) ou un dérivé de silice
 répondant à l'une des deux formules citées
 précédemment,
 de façon à obtenir un polyazacycloalcane greffé sur un
 support solide et substitué, correspondant
 respectivement à l'une des formules (X), (XI), (XII)
 suivantes :

12



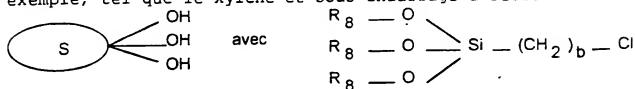
13



dans lesquelles n , m , p , q , r , R_1 et R_3 ont la même signification que précédemment.

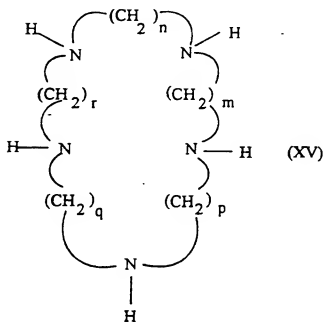
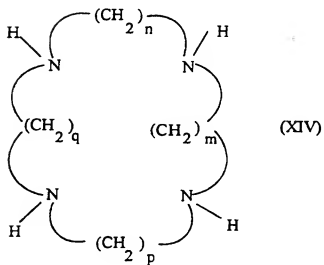
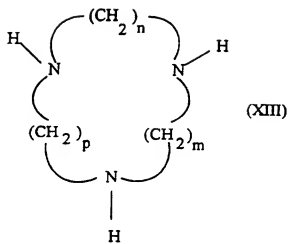
- 5 L'invention concerne également le procédé de greffage d'un polyazacycloalcane non substitué sur un support solide du type gel de silice.

Selon un premier mode de réalisation du procédé, on fait réagir en présence d'un solvant aprotique par
 10 exemple, tel que le xylène et sous chauffage à reflux :

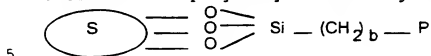


- S représentant un gel de silice, R_8 étant un groupe alkyle et b étant compris entre 1 et 4, de préférence égal à 3, avec un polyazacycloalcane P, P répondant à
 15 l'une des trois formules (XIII), (XIV) ou (XV) suivantes :

14

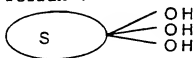


dans lesquelles n, m, p, q, r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, de façon à obtenir les polyazacycloalcanes greffés de formule :



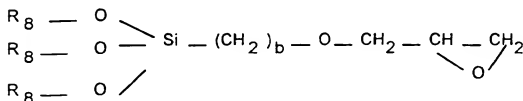
dans laquelle S représente un gel de silice, b et P ont la même signification que précédemment.

Selon un second mode de réalisation du procédé, on fait réagir en présence d'un solvant aprotique par exemple, tel que le toluène et sous chauffage à reflux :



avec

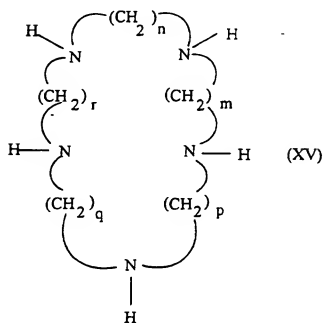
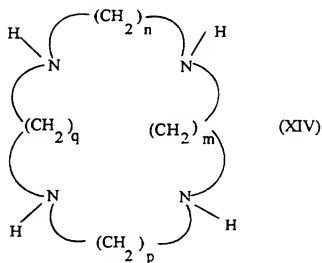
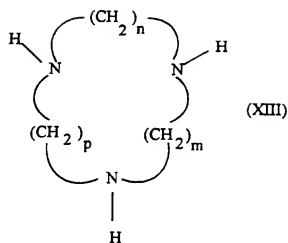
15



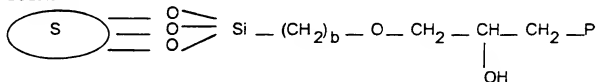
S représentant un gel de silice, R₈ étant un groupe alkyle et b étant compris entre 1 et 4, et de préférence égal à 3,

20 le produit obtenu réagissant ensuite en présence d'eau sous chauffage à reflux, avec un polyazacycloalcane P, P répondant à l'une des trois formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :

16



- dans lesquelles n, m, p, q, r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, à l'exclusion du cas où b=3 et où le polyazacycloalcane présente la formule (XIV) dans laquelle (i) n et p sont égaux à 2 et m et q sont égaux à 3 ou (ii) n et p sont égaux à 3 et m et q sont égaux à 2, de façon à obtenir le polyazacycloalcane greffé de formule :

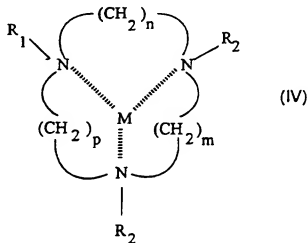


10

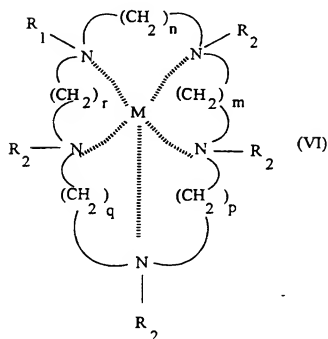
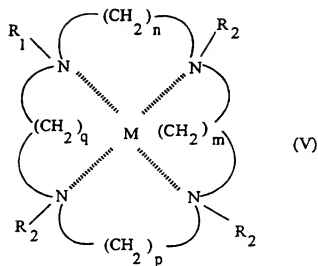
dans laquelle S représente un gel de silice, P et b ont la même signification que précédemment.

- Le document M.A. Bagnoud, W. Haerdi, J.L. Veuthey, Chromatographia, 1990, 29, (9/10), 495-499 divulgue déjà ce procédé de préparation du polyazacycloalcane greffé correspondant à l'exclusion.

- L'invention concerne également des complexes tri-, tétra- ou pentaazamacrocycliques de métaux de transition répondant à l'une des formules (IV), (V) ou (VI) suivantes :



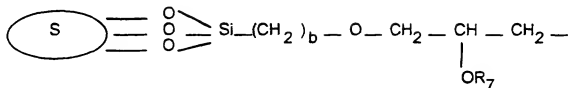
18



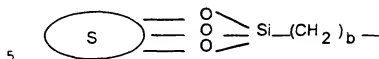
dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être
5 identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3,

M est un métal de transition choisi parmi Ti , Mn , Fe ,
 Co , Ni , Cu , Ru , Rh et Ir ,

R_1 est un support solide du type polymère organique
réticulé ou non, de préférence un reste d'un tel
10 polymère à terminaison halogénure d'alkyle ou un dérivé
de silice répondant à la formule :



ou à la formule :



S représentant un gel de silice, b étant compris entre 1 et 4 et de préférence égal à 3 et R₇ étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène, et R₂ représente l'atome d'hydrogène ou le groupe (CH₂)₂-R₃, R₃ étant un groupement fonctionnel choisi dans le groupe constitué par COOH, CONH₂, CH₂OH, CN ou COOR₄, R₄ représentant un groupe alkyle ou benzyle ou R₂ représente (CH₂)-R₅, R₅ représentant COOH ou PO₃R₆, R₆ représentant l'hydrogène ou un groupe alkyle.

Ces complexes peuvent intervenir dans des procédés de séparation ou de purification des gaz mais également lors de réactions catalytiques mettant en oeuvre des molécules gazeuses telles O₂, CO, CO₂ ou NO.

De tels complexes, plus particulièrement ceux à base de cobalt peuvent également être utilisés dans le conditionnement des aliments, par exemple en maintenant une atmosphère exempte d'oxygène.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation d'un polyazacycloalcane selon l'invention pour l'élimination de cations métalliques contenus dans un liquide tel qu'un effluent ou du cuivre ou de l'aluminium contenu dans un fluide biologique, tel le sang. De tels cations sont de préférence des cations de métaux de transition, de métaux lourds, de métaux du groupe IIIa, des lanthanides ou des actinides et notamment U, Pu, Am,

Ce, Eu, Gd, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Au, Hg ou Pb.

Enfin, l'invention concerne également l'utilisation des complexes précédemment décrits dans
5 l'élimination d'oxygène d'un mélange de gaz contenant de l'oxygène.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante d'un mode de réalisation préférentiel de l'invention, donné à titre d'exemple
10 illustratif et non limitatif, cette description étant faite en faisant référence aux dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est une courbe illustrant l'évolution du coefficient de partage Kd en fonction du
15 pH pour une solution synthétique de nitrate d'uranyle ;

- la figure 2 est une courbe illustrant l'évolution du coefficient de partage Kd en fonction du temps d'agitation pour une solution synthétique de nitrate d'uranyle ;

- 20 - la figure 3 est une courbe illustrant l'évolution du coefficient de partage Kd en fonction de la température pour une solution synthétique de nitrate d'uranyle ;

- les figures 4 et 5 représentent le pourcentage
25 d'uranium élué à partir d'un polyazacycloalcane selon l'invention respectivement en fonction de la normalité de l'acide nitrique utilisé ou du temps de contact entre ledit polyazacycloalcane et cet acide ;

- la figure 6 représente l'évolution du
30 coefficient de partage Kd d'uranium 238 fixé sur un polyazacycloalcane selon l'invention, sur 10 cycles d'extraction ;

- la figure 7 représente le pourcentage d'uranium 238 élué sur 10 cycles d'élution ;

- la figure 8 représente l'évolution de la teneur en trois cations (Ce, U, Eu) à la sortie d'une colonne remplie d'un polyazacycloalcane selon l'invention en fonction du volume de solution initiale qui s'est
5 écoulé dans ladite colonne ;

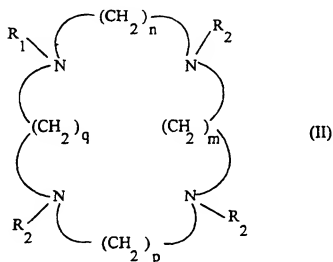
- les figures 9 et 10 représentent respectivement l'évolution de la concentration en uranium à la sortie d'une colonne et du pourcentage d'uranium élué à partir de cette colonne, en fonction du volume d'acide
10 nitrique 2N utilisé pour l'élution,

- la figure 11 est un schéma illustrant un dispositif utilisé lors de la fixation d'oxygène par un complexe selon l'invention.

Plusieurs exemples de fabrication de
15 polyazacycloalcanes greffés sur un gel de silice et de complexes selon l'invention vont maintenant être décrits.

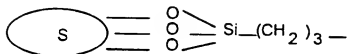
Dans la suite de la description, les noms des polyazacycloalcanes selon l'invention sont présentés
20 sous une forme abrégée à des fins de simplification. Plus précisément, les polyazacycloalcanes à quatre atomes d'azote sont référencés sous la forme "R₁, une suite de chiffres, R₂" et répondent à la formule générale :

25



R_1 représentant le support Si, Si hydroxy ou Me, avec "Si" signifiant :

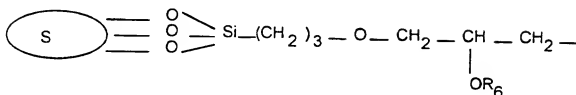
5



S = gel de silice

"Si hydroxy" signifiant :

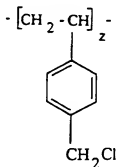
10



S = gel de silice

et "Me" signifiant résine de Merrifield de formule :

15



R_2 représentant Trp, TrA ou TrMP, avec "Trp" signifiant : $(CH_2)_2-COOH$

20

"TrA" signifiant : CH_2-COOH

et "TrMP" signifiant : CH_2-PO_3H

Lorsque aucune indication n'est précisée pour R_2 , cela signifie que $R_2=H$.

Lorsque la suite de chiffres est 2222 ou 3333, cela signifie que n, m, p et q sont tous égaux respectivement à 2 ou à 3. Lorsque la suite de chiffres

25

est 2323, cela signifie que n et p sont égaux à 2 et m et q sont égaux à 3 ou inversement que n et p sont égaux à 3 et m et q sont égaux à 2.

- 5 Les polyazacycloalcanes à 3 ou à 5 atomes d'azote sont référencés de façon similaire. Ainsi, la suite de chiffres 232 signifie que parmi n, m et p, deux de ces lettres représentent 2 et l'autre représente 3.

Exemple 1 : Synthèse de Si2323

- 10 A une suspension de 50,0 g de silice sous forme de gel {(Kieselgel 60, Merk, 35-70 mesh) préalablement séchés à 150-170°C pendant 3 à 4 heures sous vide} dans 500 ml de m-xylène, sont ajoutés 9,0 g de 3-chloropropyltriéthoxysilane (0,038 mole) et 7,5 g de
15 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (cyclame) (0,038 mole). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux dans un ballon monocol surmonté d'un réfrigérant pendant environ 12 heures. Les billes de silice sont alors filtrées à l'abri de l'humidité, lavées au
20 toluène puis à l'acétone et séchées sous vide pendant 5 à 6 heures (les billes ont un aspect légèrement jaunâtre).

- Par analyse élémentaire des éléments carbone, azote et hydrogène et par analyse de résonance
25 paramagnétique électronique (R.P.E.) après métallation du cyclame greffé sur silice par l'acétate de cuivre dans le méthanol à chaud, on quantifie le nombre de millimoles de cyclame greffé par gramme de support en dosant l'élément cuivre par R.P.E. Ce rapport est de
30 l'ordre de 0,4.

Analyse élémentaire : %N=2,29 (équivalent à 0,4 mmole de cyclame par gramme de silice).

Analyse R.P.E. : 0,411 mmole de cyclame par gramme de silice.

Un autre exemple de fabrication est décrit ci-après.

Exemple 2 : Synthèse de Si hydroxy 2323

Dans un premier temps, on sèche sous vide à 100°C pendant 18 heures, 5 g de gel de silice (Kieselgel 60, Merk, taille 35-70 Mesh). On ajoute ensuite sous atmosphère d'argon 50 ml de toluène fraîchement distillé, 7 ml de 3-glycidyloxy-propyl-triméthoxysilane et 0,15 ml de triéthylamine. Le milieu réactionnel est alors porté à reflux pendant 12 heures. Après refroidissement à température ambiante, le gel de silice modifié (Si-GDP) est ensuite lavé par 70 ml de toluène anhydre, 100 ml d'acétone et 100 ml d'éther diéthylique.

Dans un second temps, on ajoute à une suspension de 1 g de la silice modifiée obtenue (Si-GDP dans 275 ml d'eau distillée), 0,6 g de 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (cyclame). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 12 heures. Après refroidissement à température ambiante, le gel de silice modifiée Si hydroxy 2323 est filtré et lavé de nombreuses fois à l'eau distillée.

Le produit obtenu se présente sous forme de billes de granulométrie 35 à 70 mesh et l'analyse RPE donne 0,36 mmole de cyclame par gramme de silice.

Un exemple de substitution d'un polyazacycloalcane greffé sur un gel de silice est décrit ci-dessous.

Exemple 3 : Synthèse de Si2323TrP

A une suspension de 50,0 g de gel de silice modifié par le cyclame (0,4 mmole de cyclame/g de résine obtenu comme décrit dans l'exemple 1) dans 750 ml d'éthanol absolu, sont ajoutés, goutte à goutte et sous agitation vigoureuse, 100 g d'acide acrylique (1,5 moles) dissous dans 250 ml d'éthanol absolu. Le

milieu réactionnel est maintenu à température ambiante pendant l'addition puis est porté à reflux pendant 12 heures. Le mélange est filtré et les billes sont lavées à l'éthanol, à l'éther diéthylique puis à l'acétone. Le
 5 gel de silice ainsi modifié est ensuite séché sous vide pendant 10 heures.

L'analyse élémentaire des éléments carbone, azote et hydrogène confirme la présence de 0,4 mmole de cyclame trisubstitué par des groupes propionate ($-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$) par gramme de résine. L'étude spectroscopique
 10 Infra-Rouge du matériau en suspension dans le nujol révèle la présence de liaisons "C=O" et "C-O-H".

Analyse élémentaire :

%N=2,30 équivaut à 0,4 mmole de cyclame par gramme
 15 de silice.

%C=11,46 (Théorique 10,80%),

%H=2,24 (Théorique 1,68%),

Analyse Infra-Rouge :

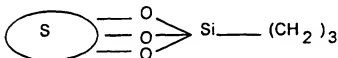
"C=O" 1733 cm^{-1}
 20 "C-O-H" 1405 cm^{-1}

Deux exemples de fabrication de polyazacycloalcanes de formule (II) précitée dans laquelle R_2 représente $(\text{CH}_2)-\text{R}_5$ sont décrits ci-
 25 dessous.

Exemple 4 : Synthèse de Si2323TrA

Un polyazacycloalcane de formule (II) précitée, dans laquelle R_1 est un dérivé de silice de formule :

30



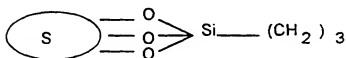
R_2 représente CH_2-COOH et $n, p = 2$ et $m, q = 3$ ou l'inverse a été synthétisé en faisant réagir Si2323 avec l'acide bromoacétique.

On réalise la substitution des atomes d'azote
 5 restant libres du macrocycle en opposant le dérivé Si2323 au produit halogéné dans l'acétonitrile en présence de carbonate de potassium et d'un agent de transfert de phase. On porte le mélange à reflux pendant 12 heures. On filtre, lave et sèche le produit
 10 attendu. Ce produit est caractérisé par analyse R.P.E., par analyse élémentaire et par spectroscopie I.R. Les résultats sont donnés ci-après.

Analyse R.P.E. méquivalent de cycle/gramme de support	Analyse élémentaire méquivalent de cycle/gramme de support	Analyse Infra-Rouge
0,25	0,245	I.R.: $\nu(C=O)=1736,8 \text{ cm}^{-1}$

15 Exemple 5 : Synthèse de Si2323TrMP

Un polyazacycloalcane de formule (II) précitée, dans laquelle R_1 est un dérivé de silice de formule :



20

R_2 représente CH_2-PO_3H et $n, p = 2$ et $m, q = 3$ ou l'inverse a été synthétisé en faisant réagir le composé Si2323 avec l'acide phosphoreux et le formaldéhyde. On oppose le composé Si2323 à ces deux réactifs dans une
 25 solution aqueuse acide. On porte le mélange à reflux puis isole le produit attendu par filtration, lavage et séchage. Ce composé est caractérisé par analyse R.P.E.,

par analyse élémentaire et par R.M.N. C.P. Mass. Les résultats sont donnés ci-après.

Analyse R.P.E. méquivalent de cycle/gramme de support	Analyse élémentaire méquivalent de cycle/gramme de support	R.M.N. C.P. Mas.
0,29	0,255	R.M.N. (^{31}P): $\delta=12,1$ ppm

- 5 Deux exemples de fabrication de tri- et de penta-azacycloalcanes sont donnés ci-après.

Exemple 6 : Synthèse de Si232

- Après séchage sous vide à 150°C pendant 3 heures
 10 de 5,0 g de gel de silice (Kieselgel 60, Merk, taille 35-70 mesh), on additionne 50 ml de xylène, 1,80 g de 3-chloropropyltriéthoxysilane (0,0075 mole) et 2,0 g de 1,4,8-triazacyclododécane. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 12 heures. Les grains de
 15 silice sont alors filtrés à l'abri de l'humidité, lavés au toluène et à l'acétone puis séchés plusieurs heures sous vide. La quantification est réalisée par R.P.E..

Exemple 7 : Synthèse de Si22332

- Après séchage sous vide à 150°C pendant 3 heures
 20 de 5,0 g de gel de silice (Kieselgel 60, Merk, taille 35-70 mesh), on additionne 50 ml de xylène, 1,80 g de 3-chloropropyltriéthoxysilane (0,0075 mole) et 3,0 g de 1,4,7,11,15-pentaazacyclooctadécane. Le milieu
 25 réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 12 heures. Les grains de silice sont alors filtrés à l'abri de l'humidité, lavés au toluène et à l'acétone puis séchés plusieurs heures sous vide. La quantification est réalisée par R.P.E..

Des exemples de fabrication de complexes sont donnés ci-après.

Ces complexes peuvent être synthétisés à partir
5 d'un polyazacycloalcane non substitué greffé sur un support solide correspondant à l'une des formules (VII), (VIII) ou (IX) précitées, par ajout d'un équivalent de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en suspension dans l'eau, dans le cas d'un complexe de cobalt. Après un temps de
10 réaction de 12 heures environ le support solide (silice ou résine de Merrifield) est filtré et séché.

Les complexes peuvent également être fabriqués de la façon suivante.

15

Exemple 8 : Réaction de métallation du Si2323 par un sel de cobalt sous atmosphère inerte

Le gel de silice Si2323 est mis en suspension, sous argon, à chaud pendant 10 heures et avec une forte
20 agitation, dans une solution méthanolique saturée en acétate de cobalt II. L'excès d'acétate de cobalt est éliminé par lavage au méthanol, après filtration sous argon, du gel de silice ainsi complexé.

L'enregistrement sous argon, du spectre de
25 Résonance Paramagnétique Electronique permet de vérifier que la réaction de métallation est bien effective.

Exemple 9 : Réaction de métallation du Si2323 par un
30 sel de cuivre

Le gel de silice Si2323 est mis en suspension, à chaud, pendant 10 heures et avec une forte agitation, dans une solution méthanolique saturée en acétate de cuivre II. L'excès d'acétate de cuivre est éliminé par
35 lavage au méthanol du gel de silice ainsi complexé.

L'enregistrement du spectre de Résonance Paramagnétique Electronique permet de vérifier que la réaction de métallation est bien effective.

5 Exemple 10 : Réaction de métallation du Si2323 par un sel de plomb

Le gel de silice Si2323 est mis en suspension, à chaud, pendant 10 heures et avec une forte agitation, dans une solution méthanolique saturée en acétate de plomb II. L'excès d'acétate de plomb est éliminé par lavage au méthanol après filtration du gel de silice ainsi complexé. Une analyse élémentaire permet de vérifier que la réaction de métallation est bien effective.

15

Exemple 11 : Détermination du coefficient de partage Kd à partir de solutions synthétiques d'uranium

Des essais de fixation des actinides sur différents macrocycles greffés sur un support et substitués ou non ont été effectués par détermination du coefficient de partage Kd.

Parmi les différentes façons de définir le coefficient de partage, la formule suivante a été retenue :

25

$$Kd = \frac{[\text{moles de soluté fixées}]/[\text{gramme de produit analysé}]}{[\text{moles de soluté restantes}]/[\text{millilitre de solution}]}$$

soit pour un soluté S :

30 $Kd = \frac{[So] - [S]}{[S]} \times \frac{V}{m}$

où [So] = activité de S dans la solution initiale

[S] = activité de S dans la phase liquide après contact

V = volume de solution introduite sur le gel de silice ou la résine Merrifield (en millilitre)

m = masse de gel de silice ou de résine Merrifield introduite (en gramme).

5 Mode opératoire :

Le Kd est déterminé en utilisant une solution d'uranium 238 à environ 1,5 g/l. Les essais sont effectués avec 500 mg de gel de silice, à une température de 23°C. Le temps d'agitation est de 3
10 minutes et le temps de repos est de 18 heures.

Les résultats obtenus sont donnés ci-après dans le tableau 1.

Tableau 1

Produit	Coefficient de partage (Kd)
• résine de Merrifield seule	10
• Me2323	10
Me2323TrP	20
silice seule	52
Si2323	52
Si2323TrP	100

15

Le produit ayant donné le meilleur résultat dans l'exemple précité, c'est-à-dire Si2323TrP, a ensuite été testé en faisant varier les conditions expérimentales de pH, de temps d'agitation et de
20 température.

a) Etude du coefficient de partage (Kd) en fonction du pH sur une solution synthétique de nitrate d'uranyle

Mode opératoire :

5 On pèse exactement 0,1 g de Si2323TrP que l'on place dans des fioles. Dans chacune de celles-ci, 15 ml de solution de nitrate d'uranyle d'une concentration de 1,6 g/l ajustés à des valeurs de pH différentes par de la soude 1,0 N sont versés et agités pendant 3 minutes
10 à température ambiante (23°C). Les fioles restent sans agitation pendant 18 heures de façon à assurer un temps de contact suffisant entre le gel de silice et la solution synthétique de nitrate d'uranyle. Ensuite, les solutions sont filtrées et les filtrats analysés par
15 spectrométrie d'émission à plasma.

Résultats :

 Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1 jointe. On constate que le pH de la solution traitée doit être supérieur à 3 pour commencer à
20 obtenir une extraction de l'uranium par le gel de silice. Pour un pH supérieur à 4,3, le coefficient de partage Kd est voisin de 50. Enfin, dans les conditions optimales de pH, c'est-à-dire pour un pH supérieur ou égal à 5, un coefficient de partage de l'ordre de 100
25 est observé. Ceci est particulièrement avantageux lors de la mise en oeuvre industrielle d'un procédé de traitement utilisant le Si2323TrP puisque les effluents présents en amont d'une tour d'évaporation ont un pH généralement supérieur ou voisin de 7 et que les
30 effluents issus de ladite tour ont un pH supérieur à 4,5.

b) Etude du coefficient de partage (K_d) en fonction du temps d'agitation sur une solution synthétique de nitrate d'uranyle

Mode opératoire :

- 5 On pèse exactement 0,1 g de Si2323TrP que l'on place dans des fioles. Dans chacune de celles-ci, 15 ml de solution de nitrate d'uranyle de teneur proche de 1,6 g/l ajustés à $\text{pH}=4,82$ sont versés et agités pendant des temps variables à température ambiante (23°C). Les
- 10 fioles sont directement filtrées et les filtrats analysés par spectrométrie d'émission à plasma.

Résultats :

- On trace la courbe donnant le coefficient de partage K_d en fonction du temps d'agitation (voir
- 15 figure 2). En prolongeant le temps d'agitation, la teneur en uranium de la solution traitée peut être abaissée d'un facteur cinq. Ce résultat permet de préciser le temps de séjour minimum dans la colonne pour obtenir une efficacité maximale. Ce temps est
- 20 compris entre 10 et 30 minutes.

c) Etude du coefficient de partage (K_d) en fonction de la température sur une solution synthétique de nitrate d'uranyle

25 Mode opératoire :

- On pèse exactement 0,1 g de Si2323TrP que l'on place dans des fioles. Dans chacune de celles-ci, 15 ml de solution de nitrate d'uranyle de concentration proche de 1,6 g/l ajustés à $\text{pH}=4,82$ sont versés et
- 30 agités pendant 2 minutes à des températures variables. Les fioles restent un quart d'heure sans agitation, toujours à la même température, puis les solutions sont filtrées et les filtrats analysés par spectrométrie d'émission à plasma.

Résultats :

- On trace la courbe donnant le coefficient de partage K_d en fonction de la température du milieu pendant l'expérience (voir figure 3). On note que le
- 5 coefficient de partage augmente avec la température (gain d'un facteur 2) lorsque la température passe de 20 à 60°C.

d) Mesure du coefficient de partage de différents macrocycles selon l'invention

- 10 Par ailleurs, différents macrocycles greffés sur gel de silice et substitués ou non ont été testés afin de mesurer leur coefficient de partage respectifs par rapport à une solution synthétique de nitrate d'uranyle.
- 15 Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Matériau	Si2222	Si2323	Si3333
Coefficient de partage K_d	45	41	49

20

Matériau	Si2222TrP	Si2323TrP	Si3333TrP
Coefficient de partage K_d	100	74	61

Matériau	Si2323TrA	Si2323TrMP	Si2hydroxy2323TrP
Coefficient de partage K_d	298	420	807

A titre de comparaison, le coefficient de partage de la silice seule est compris entre 40 et 50.

Lorsqu'on fait varier la taille de la cavité des macrocycles ne possédant pas de substituants, on s'aperçoit que le coefficient de partage varie entre 40 et 50, valeur équivalente à celle trouvée sur le gel de silice seul. Par contre, en ce qui concerne les matériaux possédant des bras propionate (TrP), on observe en moyenne un doublement de la capacité d'extraction et le macrocycle de plus faible cavité (n, m, p et q égaux à 2) semble être le plus efficace.

Si on considère une taille de macrocycle donnée, en faisant varier la longueur et la nature des substituants du macrocycle, on augmente considérablement la capacité d'extraction surtout en ce qui concerne le matériau Sihydroxy2323TrP. Il est à noter que le matériau Si2323TrMP porteur d'atomes de phosphore s'avère lui aussi très efficace.

Exemple 12 : Essais de fixation d'un métal en mode statique

a) Essai d'élution d'un métal fixé sur du gel de silice Si2323TrP au moyen d'une solution d'acide nitrique

On pèse exactement 0,1 g de gel de silice Si2323TrP que l'on place dans une fiole et on ajoute 15 ml d'une solution synthétique (A) de nitrate d'uranyle de teneur proche de 1,6 g/l et ajustée à un pH de 4,82. La solution est agitée pendant 3 minutes à température ambiante (23°C), puis on abandonne le mélange sans agitation pendant un temps de contact de 18 heures. En outre, la solution est filtrée de façon à la séparer du gel. Ce filtrat est analysé par spectroscopie d'émission à plasma de façon à en déduire la valeur du Kd.

Ensuite, on lave avec de l'eau distillée, le gel de silice Si2323TrP ayant fixé l'uranium, on le remet dans une fiole et on ajoute 5 ml d'une solution d'acide nitrique 1N. On agite pendant 3 minutes à température ambiante, puis la solution acide est filtrée et analysée de façon à déterminer le pourcentage d'uranium élué dans cette solution acide.

Le mode opératoire ci-dessus décrit est par ailleurs réalisé en parallèle avec des solutions d'acide nitrique 1,5N, 2,0N, 2,5N, 3,0N et 5,0N. Les résultats obtenus sont illustrés en figure 4. On constate qu'une normalité d'acide nitrique supérieure à 2 est suffisante pour obtenir une élution d'au moins 90% de l'uranium.

Le mode opératoire ci-dessus décrit est réalisé en parallèle avec des solutions d'acide nitrique 2,0N et en faisant varier le temps de contact entre le gel de silice ayant fixé l'uranium et la solution d'acide nitrique, entre 10 et 480 s. Les résultats obtenus sont illustrés en figure 5. On constate qu'un temps de contact voisin d'une minute est suffisant pour éluer l'uranium.

b) Essai de fixation de l'uranium ²³⁸ par du gel de silice Si2323TrP et d'élution de ce dernier au moyen d'une solution d'acide nitrique

On pèse exactement 1 g de gel de silice Si2323TrP, que l'on place dans une fiole et on ajoute 50 ml d'une solution synthétique (A) de nitrate d'uranyle d'une teneur proche de 2 g/l et ajustée à un pH de 4,82. La solution est agitée pendant 5 minutes à température ambiante (23°C), puis on abandonne le mélange sans agitation pendant un temps de contact de 1 heure 30. Ensuite, la solution est filtrée de façon à la séparer du gel. Le filtrat est analysé par spectrométrie

d'émission à plasma de façon à en déduire la valeur du K_d .

Ensuite, on lave le gel de silice Si2323TrP à l'eau distillée, on le remet dans une fiole et on
5 ajoute 20 ml d'une solution d'acide nitrique 2N et on agite l'ensemble pendant 15 minutes à température ambiante. La solution acide est filtrée puis analysée par spectrométrie d'émission à plasma pour déduire le K_d . Le gel est isolé, lavé et séché puis cet
10 échantillon est placé dans une fiole contenant 15 ml de solution synthétique (A) pour subir 9 traitements identiques au précédent.

Les résultats obtenus après 10 cycles d'extraction et après 10 cycles d'élution sont illustrés
15 respectivement sur les figures 6 et 7.

On constate que l'on régénère presque totalement le gel de silice Si2323TrP et que sa capacité d'extraction reste quasiment inchangée même après 10 cycles de mise en service, ce qui est favorable à une
20 mise en oeuvre industrielle. On notera que le mauvais résultat du 2ème cycle d'extraction en figure 6 est dû à une régénération incomplète du matériau.

Exemple 13 : Essai de fixation d'un métal en mode
25 dynamique

Des essais ont également été effectués au cours d'un procédé dynamique consistant à placer du Si2323TrP dans une colonne et à faire percoler, l'effluent à
traiter.

30

Dispositif expérimental :

Dans tous les essais suivants, on utilise une colonne en verre d'un diamètre de 1,5 cm et d'une hauteur de 30 cm, renfermant 30 g de gel de silice
35 Si2323TrP disposé entre un fritté et du

polytétrafluoroéthylène (Téflon, marque déposée). L'alimentation de la colonne peut se faire indifféremment par le haut ou par le bas, par l'intermédiaire de tuyaux calibrés. Lors du procédé de décontamination, l'alimentation en effluent contaminé α se fait par la base de la colonne, à une vitesse d'environ $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$, (environ 180 ml/h), ce qui correspond à un temps de séjour de l'effluent à traiter d'environ 18 minutes.

10

- a) Essai de fixation de l'uranium 238 présent dans un effluent réel provenant d'une tour d'évaporation industrielle

Dans cet essai, on traite 15 litres d'un effluent contenant comme élément radioactif uniquement de l'uranium 238 à une concentration de $0,6 \mu\text{g/l}$.

On fait passer cet effluent à travers la colonne de gel de silice Si2323TrP précitée. L'effluent initial et l'effluent obtenu après passage sur le Si2323TrP sont analysés par spectrométrie de masse à plasma (I.C.P.M.S.). La concentration finale en uranium 238 de l'effluent après passage sur le gel de silice est $0,02 \mu\text{g/l}$, ce qui permet de constater que quasiment tout l'uranium présent dans l'effluent initial a été absorbé sur le gel de silice Si2323TrP après un seul passage sur la colonne. (Le matériau Si2323TrP a retenu au minimum 96,7% environ de l'uranium initial présent). Cet effluent a donc été totalement épuré de l'élément émetteur α . Les techniques de l'art antérieur ne permettent pas une telle épuration de l'uranium.

30

On notera que la limite de détection de cette technique lors de cet essai est de $0,02 \mu\text{g/l}$.

- b) Essai de fixation de l'uranium 238 présent dans une solution synthétique de nitrate d'uranyle

Dans les deux cas suivants, on traite 2 l d'une solution contenant de l'uranium 238. L'effluent initial et l'effluent traité, obtenu après passage sur le gel de silice Si2323TrP ont été dosés par spectrométrie de masse à plasma (I.C.P.M.S.). Les résultats obtenus sont illustrés ci-dessous dans le tableau 3.

10

Tableau 3

Effluent à traiter (U238)	180 µg/l	1306 µg/l
Effluent traité (U238)	≤ 0,02 µg/l	≤ 0,02 µg/l
Pourcentage d'uranium 238 fixé par le gel de silice Si2323TrP	99,9 %	99,9 %

La limite de détection de cette technique lors de cet essai est de 0,02 µg/l.

15

- c) Essai de fixation de l'uranium, du cérium et de l'euproprium présents dans une solution synthétique

Dans cet essai, on traite 1,4 litre d'une solution contenant 53 mg/l d'uranium, 45 mg/l de cérium et 17 mg/l d'euproprium sur la colonne de gel de silice Si2323TrP décrite dans le dispositif expérimental. On effectue des prélèvements réguliers à la sortie de la colonne et, ces solutions ainsi que la solution initiale sont analysées par spectrométrie d'émission à plasma. L'évolution de la concentration des différents cations à la sortie de la colonne en fonction du volume

25

de solution initiale écoulée est représentée en figure 8. On constate qu'un premier cation (Ce^{3+}) est détecté après qu'environ 200 ml de solution se soient écoulés, ce qui correspond à environ 30 mg de cations (uranium, 5 cérium et europium) fixés pour 30 g de silice Si2323TrP contenus dans la colonne avant que celle-ci ne soit saturée et qu'un élément cationique à éliminer ne soit plus fixé.

Les trois types de cations ont ensuite été élués 10 par une solution d'acide nitrique 2N et les résultats obtenus dans le cas de l'élué de l'uranium sont représentés sur les figures 9 et 10. Sur la figure 9, on constate qu'un régime permanent s'établit d'abord (partie gauche de la courbe) puis on observe une 15 décroissance continue de la teneur en uranium dans le gel de silice Si2323TrP (partie droite de la courbe) au fur et à mesure de l'augmentation du volume d'acide nitrique introduit dans la colonne.

20 - d) Essai de fixation du plutonium 239 et de l'américium 241 présents dans un effluent réel provenant d'une tour d'évaporation industrielle

Dans cet essai, on traite 15 l d'un effluent contenant 62 Bq/m^3 de plutonium 239 et 213 Bq/m^3 25 d'américium 241. Les effluents avant et après passage sur la colonne de gel de silice Si2323TrP sont analysés par comptage α . L'effluent obtenu contient au plus 2 Bq/m^3 de plutonium et 2 Bq/m^3 d'américium ce qui correspond à la limite de détection. Le gel de silice 30 retient donc au moins respectivement 96,8% du plutonium et 99,1% d'américium.

On constate que la quasi-totalité des actinides présents dans l'effluent avant le traitement a été 35 fixée sur le gel de silice Si2323TrP et que l'effluent, après le passage sur la colonne, est totalement épuré

en éléments émetteurs α dans les limites de détection actuelles.

- e) Analyse de divers cations présents dans les effluents avant et après le passage sur une colonne de gel de silice, de Si2323 ou de Si2323TrP

Une analyse quantitative et qualitative des cations présents en solution avant et après le passage sur une colonne remplie de gel de silice, de Si2323 ou de Si2323TrP a été effectuée afin de déterminer les différents éléments susceptibles d'être retenus par la colonne. Les cations testés étaient les suivants : Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, Ga, Pb, Hg, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Ta et Au.

Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Eléments	Na	Mg	Ca	Sr	Ba
Teneur du cation dans la solution mère (mg/l)	400	2	71	0,06	0,7
Teneur du cation dans la solution éluée (mg/l) après passage sur :					
- gel de silice	395	1,8	73	0,06	0,6
- Si2323	402	1,82	77	0,06	0,6
- Si2323TrP	397	1,76	71	0,06	0,6

Eléments	Si	Al	Ga	Pb	Hg
Teneur du cation dans la solution mère (mg/l)	13	1,12	0,02	0,17	0,03
Teneur du cation dans la solution éluee (mg/l) après passage sur :					
- gel de silice	47	1,09	0,02	0,15	0,03
- Si2323	36	1,09	0,02	0,15	< LD
- Si2323TrP	32	1,12	0,02	0,15	< LD

Eléments	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Teneur du cation dans la solution mère (mg/l)	0,36	0,05	0,04	4,6	0,06
Teneur du cation dans la solution éluee (mg/l) après passage sur :					
- gel de silice	0,34	0,03	0,04	4,07	0,06
- Si2323	0,26	0,03	0,04	2,89	0,06
- Si2323TrP	0,27	0,03	0,05	2,82	0,06

Eléments	Cu	Zn	Cd	Ta	Au
Teneur du cation dans la solution mère (mg/l)	1,16	4,1	0,08	1,8	0,03
Teneur du cation dans la solution éluee (mg/l) après passage sur :					
- gel de silice	1,02	3,65	0,06	0,03	< LD
- Si2323	0,67	3,6	0,06	< LD	< LD
- Si2323TrP	0,03	3,6	< LD	< LD	< LD

5 L.D. : limite de détection proche de 0,03 mg/l.

On constate que seuls certains éléments comme le cuivre, le cadmium, le mercure, le tantale et l'or sont

piégés sur la colonne. Par contre, les éléments alcalins et alcalino-terreux, toujours présents dans les effluents (et notamment le sodium), ne sont pratiquement pas piégés. Ceci permet d'éviter que la
5 colonne ne soit trop rapidement saturée et perde son efficacité.

Exemple 14 : Essais de fixation de métaux sur une installation semi-pilote

10

Dispositif expérimental

Ce dispositif est identique à celui précédemment décrit dans l'exemple 13, si ce n'est que la colonne présente un diamètre de 4,5 cm et une hauteur de
15 105 cm, qu'elle renferme 1800 g de gel de silice Si2323TrP et que le débit de l'effluent est d'environ 10 l/h.

Essai de fixation de plutonium, d'américium et
20 **d'uranium présents dans un effluent réel provenant d'une tour d'évaporation industrielle**

Dans cet essai, 2 échantillons de 1 m³ d'effluent ont été traités dans le dispositif expérimental ci-dessus mentionné. Les résultats obtenus sont illustrés
25 dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Métaux	Plutonium (Bq/m ³)		Américium (Bq/m ³)		Uranium (µg/m ³)	
	Nature de l'effluent	Effluent à traiter	Effluent à traiter	Effluent à traité	Effluent à traiter	Effluent à traité
1er échantillon	20	<5	10	<5	208	<0,1
2ème échantillon	28	<5	210	<5	0,4	<0,1

- 5 Une fois encore, on constate que le gel de silice modifié utilisé a fixé une grande partie des métaux présents.

10 Exemple 15 : Essai sur des effluents alcalins fortement chargés en plutonium et en américium

- 15 Dans cet essai, on traite 1/2 litre d'une solution fortement chargée contenant 19840 kBq/m³ de plutonium 239 et 750 kBq/m³ d'américium 241. L'effluent initial et l'effluent obtenu après passage sur une colonne contenant Si2323TrP sont analysés par comptage α . L'effluent traité présente une concentration de 376 kBq/m³ de plutonium 239 et de 24 kBq/m³ d'américium 241. Le facteur d'appauvrissement est de 53 pour le plutonium et de 31 pour l'américium.

- 20 En outre, une analyse qualitative et quantitative des cations présents dans l'effluent initial et dans l'effluent obtenu après traitement sur un gel de silice et sur le matériau Si2323TrP a été réalisée. L'analyse a été effectuée par torche à plasma. Les résultats sont
25 illustrés dans le tableau 5.

Dans cette expérience, compte-tenu de l'utilisation d'une solution très fortement chargée en plutonium et en américium, ladite solution devrait être traitée sur une colonne remplie uniquement de gel de silice ne contenant pas de polyazacycloalcane greffé, avant d'être traitée sur Si2323TrP.

D'une manière générale, tout procédé utilisant l'un des polyazacycloalcane précédemment décrits pour l'élimination de cations métalliques peut être précédé par un procédé de traitement sur gel de silice simple. Dans ce cas, l'effluent à traiter est passé sur un gel de silice dont la granulométrie est comprise entre 35 et 70 mesh.

L'effluent traité présente un pH supérieur ou égal à 3 et de préférence supérieur ou égal à 4,5. Le temps de contact entre l'effluent et le gel de silice est d'au moins 1 minute ou mieux compris entre 1 et 30 minutes environ. Les éléments polluants sont réextraits du gel de silice par une solution d'acide nitrique 1 à 5N.

Tableau 5

Cations	Teneur en cations dans l'effluent à traiter (mg/l)	Teneur en cations dans l'effluent traité après passage sur gel de silice (mg/l)	Teneur en cations dans l'effluent traité après passage sur Si2323TrP (mg/l)
Na	≈ 50000	≈ 50000	≈ 50000
Mg	1	1	1
Ca	2	2	2
Al	1	1	1
Si	20	36	20
Mn	3	3	3
Fe	380	290	350
Cd	17	17	11

- 5 Ceci montre la bonne sélectivité du gel de silice et du gel de silice modifié qui ne retiennent pas les cations précités.

10 Exemple 16 : Essai de fixation d'O₂ sur un complexe tétraazamacrocyclique de cobalt II

Mode opératoire

- Le montage utilisé est illustré en figure 11. Il comprend un ballon 1 thermostaté 3 contenant la solution 5 de réactifs. Ce ballon est placé sur un dispositif d'agitation magnétique 7. Le ballon est également muni d'un pH mètre 9 et de moyens d'ajustement du pH 11. Ce ballon 1 est relié à un capteur de pression 13 muni d'un enregistreur 15. Le capteur de pression comprend un index de mesure 17 se déplaçant en translation dans un tube.

Le complexe utilisé présente la formule (V) précitée où R_1 est la silice, R_2 est l'hydrogène, M est le cobalt II et n et p sont égaux à 2 et m et q égaux à 3 ou l'inverse.

5

On met en suspension dans le ballon thermostaté 1, 0,500 g de gel de silice modifié dans 16 cm³ d'eau distillée et 2 cm³ de KCl à 1 mol/l. Un équivalent de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution dans 2 cm³ d'eau distillée est
10 introduit dans le ballon.

Le système est ensuite isolé et à $t=0$, on ajoute la solution de sel de cobalt dans la suspension. Les réactions de complexation puis d'oxygénation se produisent conjointement entraînant une consommation en
15 dioxygène et le déplacement de l'index de mercure de manière à rétablir la pression atmosphérique à l'intérieur du système. A intervalles de temps (t) réguliers, on relève la position de l'index de mercure. Après étalonnage par une seringue à gaz de 1 cm³, on
20 détermine la quantité de dioxygène fixé (n_{O_2}) par mole de complexe (n_c), à t donné. Les résultats obtenus sur le gel de silice modifié par les deux voies de greffage (correspondant respectivement au procédé de fabrication d'un polyazacycloalcane greffé sur un gel de silice
25 selon le premier ou le deuxième mode de réalisation précédemment décrit) sont reproduits dans le tableau 6 ci-dessous

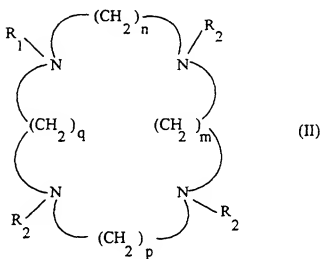
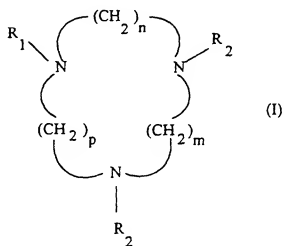
Tableau 6

	Polyazacycloalcane selon le 1er mode de réalisation	Polyazacycloalcane selon le 2ème mode de réalisation
méq de complexe/g (n_c)	0,41	0,36
nombre de moles de O_2 fixé/g (n_{O_2})	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$7,68 \cdot 10^{-5}$
% n_{O_2}/n_c (hypothèse complexe 100% superoxo)	15	21

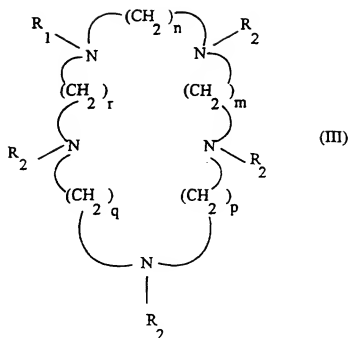
- 5 Le spectre de résonance paramagnétique électronique des complexes oxygénés enregistrés en matrice solide à 100 K est caractéristique d'espèces oxygénées de type superoxo. Pour le calcul du rapport n_{O_2}/n_c , on a fait l'hypothèse que le complexe oxygéné
- 10 était totalement sous forme superoxo.

REVENDEICATIONS

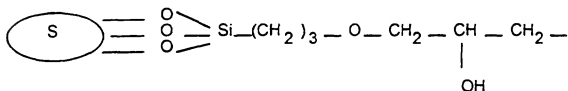
1. Polyazacycloalcanes, caractérisés en ce qu'ils
répondent à l'une des trois formules (I), (II), (III)
5 ci-dessous :



49



- 5 dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3,
 R_1 est un support solide,
 R_2 représente l'atome d'hydrogène ou le groupe $(CH_2)_2-$
 R_3 , R_3 étant un groupement fonctionnel choisi dans le
10 groupe constitué par $COOH$, $CONH_2$, CH_2OH , CN ou $COOR_4$,
 R_4 représentant un groupe alkyle ou benzyle, ou R_2
représente le groupe $-(CH_2)-R_5$, R_5 représentant $COOH$ ou
 PO_3R_6 , R_6 représentant l'hydrogène ou un groupe alkyle,
à l'exclusion (a) des polyazacycloalcanes de formule
15 (II) dans laquelle R_1 représente un support solide
dérivé de la silice répondant à la formule :



- 20 S représentant un gel de silice,

50

chaque R_2 représente l'atome d'hydrogène et (i) n et p sont égaux à 2 et m et q sont égaux à 3 ou (ii) n et p sont égaux à 3 et m et q sont égaux à 2, et (b) des polyazacycloalcanes de formule (II) dans laquelle R_1 représente un support solide consistant en un polymère organique et chaque R_2 représente l'atome d'hydrogène.

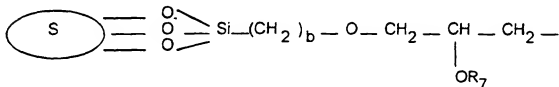
2. Polyazacycloalcanes selon la revendication 1, caractérisés en ce que le support solide est un polymère organique réticulé ou non.

3. Polyazacycloalcanes selon la revendication 2, caractérisés en ce que le support solide est un reste d'un polymère organique réticulé ou non à terminaison halogénure d'alkyle, de préférence à terminaison chlorure d'alkyle.

4. Polyazacycloalcanes selon la revendication 3, caractérisés en ce que le support solide est un reste d'un polystyrène chloro-méthylé.

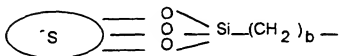
5. Polyazacycloalcanes selon la revendication 4, caractérisés en ce que la granulométrie dudit polystyrène chloro-méthylé est comprise entre 20 et 400 mesh et de préférence entre 20 et 70 mesh.

6. Polyazacycloalcanes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R_1 est un support solide dérivé de la silice répondant à la formule :



ou à la formule :

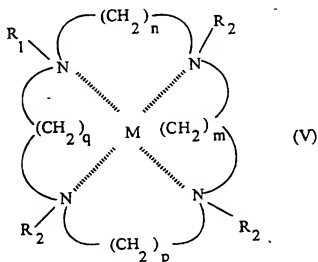
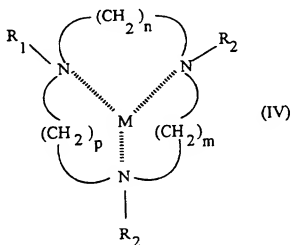
30

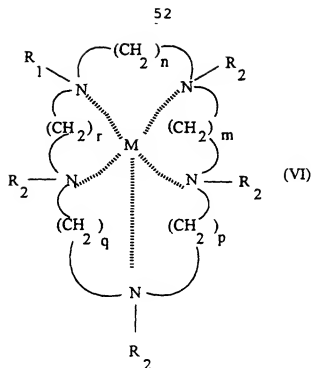


s représentant un gel de silice, b étant compris entre 1 et 4 et de préférence égal à 3 et R₇ étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

- 5 7. Polyazacycloalcanes selon la revendication 6, caractérisés en ce que la granulométrie du support solide dérivé de la silice est comprise entre 20 et 400 mesh et de préférence entre 20 et 70 mesh.

8. Complexes tri-, tétra- ou penta-
10 azomacrocycliques de métaux de transition répondant à l'une des formules (IV), (V) ou (VI) suivantes :





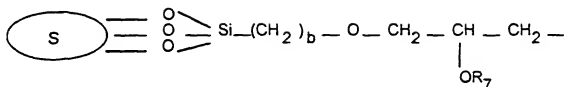
dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3,

5 M est un métal de transition choisi parmi Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh et Ir,

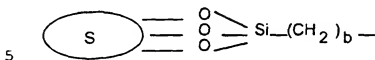
R_1 est un support solide et R_2 représente l'atome d'hydrogène ou le groupe $(CH_2)_2-R_3$, R_3 étant un groupement fonctionnel choisi dans le groupe constitué
 10 par COOH, $CONH_2$, CH_2OH , CN ou $COOR_4$, R_4 représentant un groupe alkyle ou benzyle ou R_2 représente $(CH_2)_2-R_5$, R_5 représentant COOH ou PO_3R_6 , R_6 représentant l'hydrogène ou un groupe alkyle.

9. Complexes tri-, tétra- ou penta-
 15 azamacrocycliques selon la revendication 8, caractérisés en ce que R_1 est un support solide du type polymère organique réticulé ou non, de préférence un reste d'un tel polymère à terminaison halogénure d'alkyle ou un dérivé de silice répondant à la
 20 formule :

53

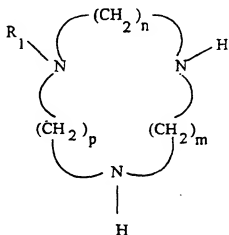


ou à la formule :



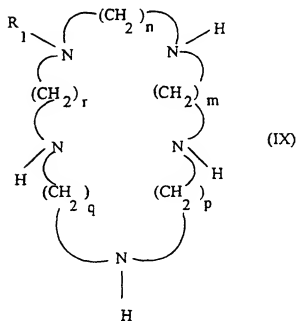
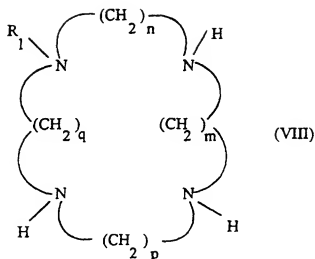
S représentant un gel de silice, b étant compris entre 1 et 4 et de préférence égal à 3 et R₇ étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

- 10 10. Procédé de fabrication d'un polyazacycloalcane substitué, greffé sur un support solide, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un excès de CH₂=CH-R₃, R₃ étant un groupement fonctionnel choisi parmi COOH, CONH₂, CH₂-OH, CN ou COOR₄, R₄ étant un groupe alkyle
 15 ou benzyle, avec un polyazacycloalcane greffé sur un support solide R₁, correspondant à l'une des formules (VII), (VIII), (IX) suivantes :



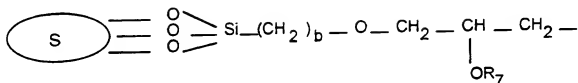
(VII)

54

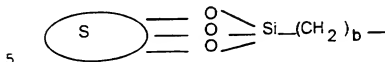


dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être
 5 identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, et R_1 est
 un support solide sur lequel est greffé l'atome d'azote
 et est choisi parmi un polymère organique réticulé ou
 non, de préférence un reste d'un tel polymère à
 terminaison halogénure d'alkyle ou un dérivé de silice
 10 répondant à la formule :

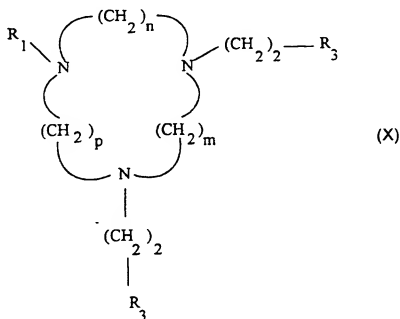
55



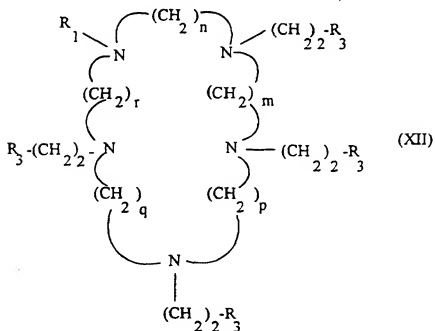
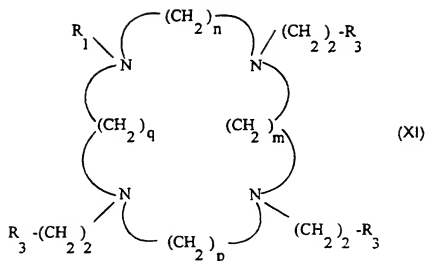
ou à la formule :



- S représentant un gel de silice, b étant compris entre 1 et 4 et de préférence égal à 3 et R₇ étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène,
- 10 de façon à obtenir un polyazacycloalcane greffé sur un support solide et substitué, présentant respectivement l'une des formules (X), (XI) ou (XII) suivantes :



56

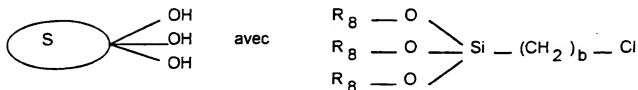


5 dans lesquelles n, m, p, q, r, R₁ et R₃ ont la même signification que précédemment.

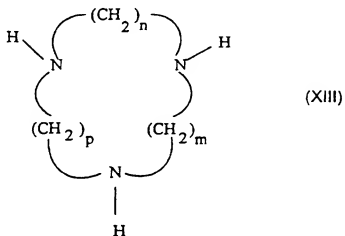
11. Procédé de fabrication, selon la revendication 10, caractérisé en ce que R₁ est un reste d'un polystyrène chloro-méthylé.

10 12. Procédé de fabrication d'un polyazacycloalcane greffé sur un gel de silice, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir :

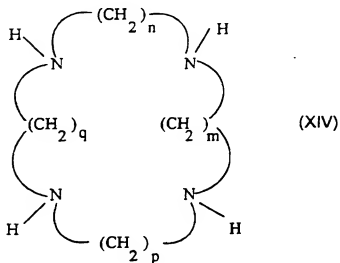
57



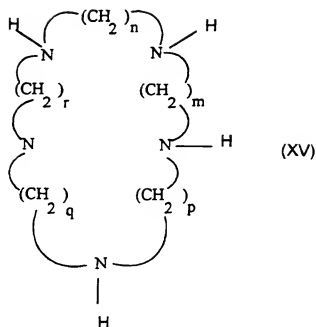
S représentant un gel de silice, R_8 étant un groupe alkyle et b étant compris entre 1 et 4 et de préférence égal à 3, avec un polyazacycloalcane P, P répondant à l'une des trois formules (XIII), (XIV) ou (XV) suivantes :



10



58



- 5 dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, de façon à obtenir les polyazacycloalcanes greffés de formule :



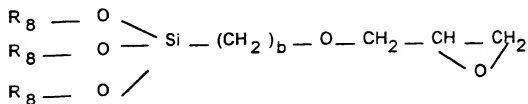
- 10 dans laquelle S = gel de silice, b et P ont la même signification que précédemment.

13. Procédé de fabrication d'un polyazacycloalcanes greffé sur un gel de silice, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir :

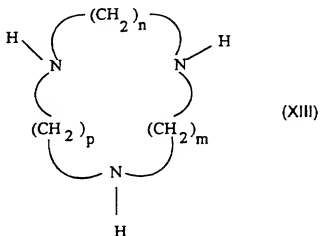
15



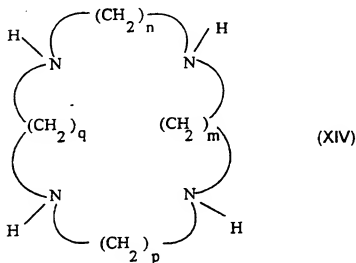
avec



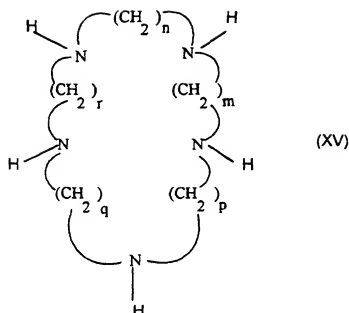
S représentant un gel de silice, R₈ étant un groupe alkyle et b étant compris entre 1 et 4, et de préférence égal à 3 et le produit obtenu réagissant ensuite avec un polyazacycloalcane P, P répondant à l'une des trois formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



10

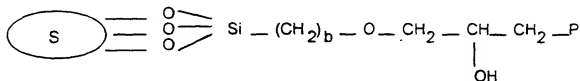


60



dans lesquelles n , m , p , q , r qui peuvent être identiques ou différents sont égaux à 2 ou 3, à l'exclusion du cas où $b=3$ et où le polyazacycloalcane présente la formule (XIV) dans laquelle (i) n et p sont égaux à 2 et m et q sont égaux à 3 ou (ii) n et p sont égaux à 3 et m et q sont égaux à 2, de façon à obtenir le polyazacycloalcane greffé, de formule :

10



dans laquelle S est un gel de silice, P et b ont la même signification que précédemment.

15

14. Utilisation du polyazacycloalcane greffé, substitué selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour l'élimination de cations métalliques d'un liquide.

20

15. Utilisation du polyazacycloalcane greffé, substitué selon l'une quelconque des revendications 1 à

7, pour l'élimination du cuivre ou de l'aluminium d'un fluide, en particulier un fluide biologique.

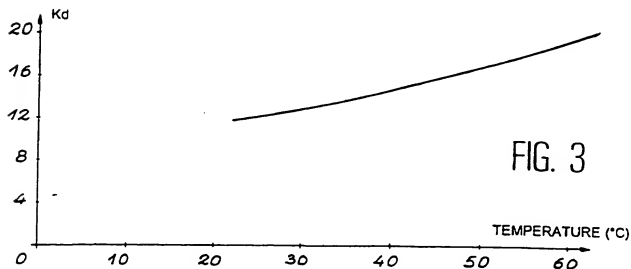
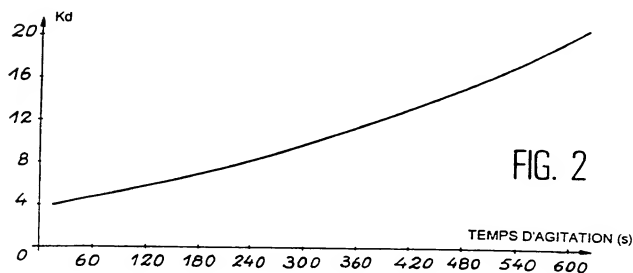
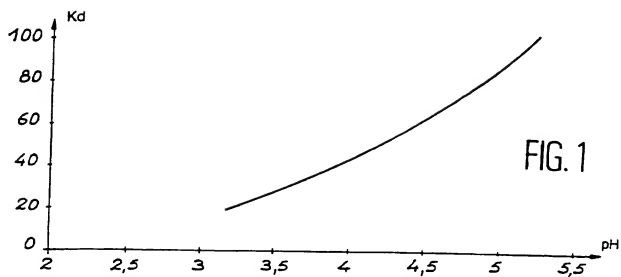
16. Utilisation du polyazacycloalcane greffé obtenu par le procédé selon la revendication 10, 11, 12 ou 13, pour l'élimination de cations métalliques dans un liquide.

17. Utilisation du polyazacycloalcane greffé selon la revendication 14 ou 16, caractérisée en ce que les cations métalliques sont des cations de métaux de transition, de métaux lourds, de métaux du groupe IIIa, des lanthanides ou des actinides.

18. Utilisation du polyazacycloalcane greffé, selon la revendication 17, caractérisée en ce que les cations métalliques sont choisis parmi U, Pu, Am, Ce, Eu, Al, Gd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Au, Hg ou Pb.

19. Utilisation du polyazacycloalcane greffé selon la revendication 14 ou 16, caractérisé en ce que le liquide est prétraité par un passage sur gel de silice.

20. Utilisation des complexes tri-, tétra- ou penta-azamacrocycliques selon la revendication 8 ou 9 pour la séparation et l'élimination d'oxygène d'un mélange de gaz comprenant de l'oxygène.



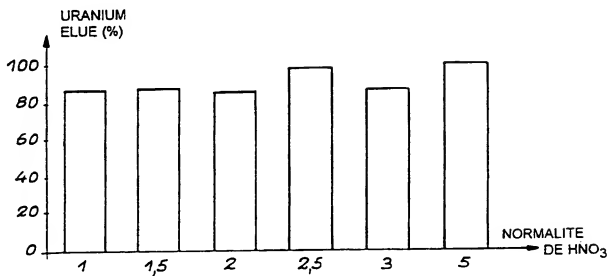


FIG. 4

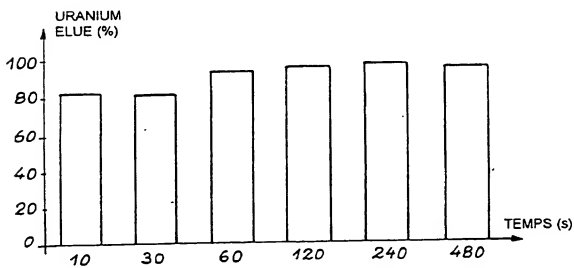


FIG. 5

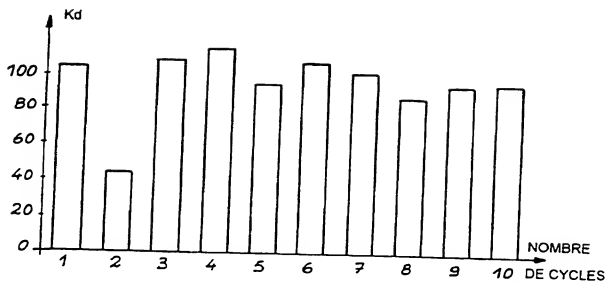


FIG. 6

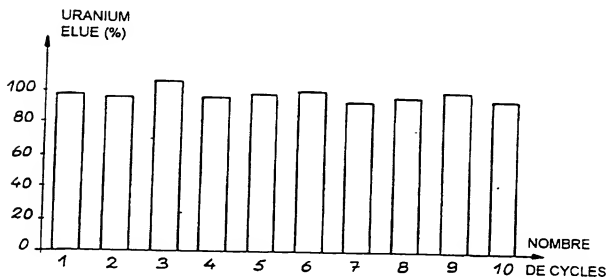
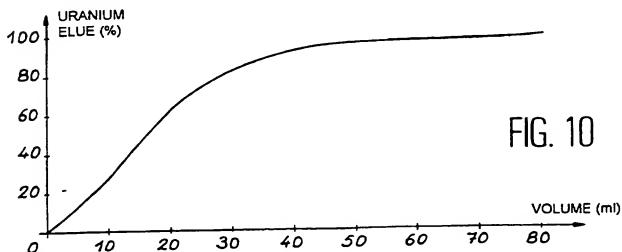
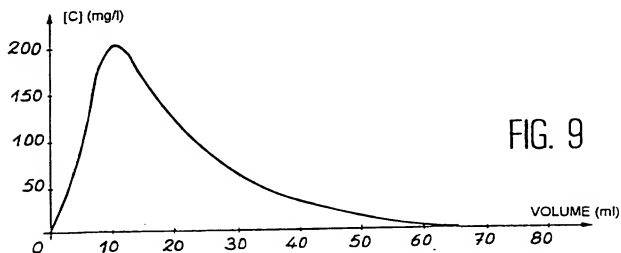
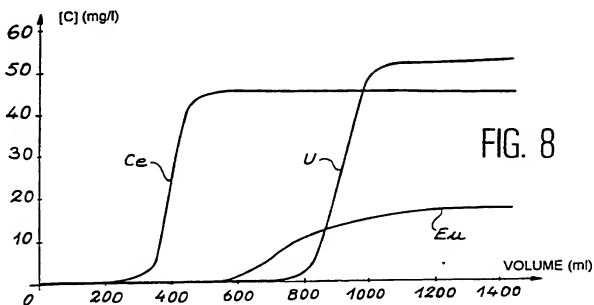


FIG. 7



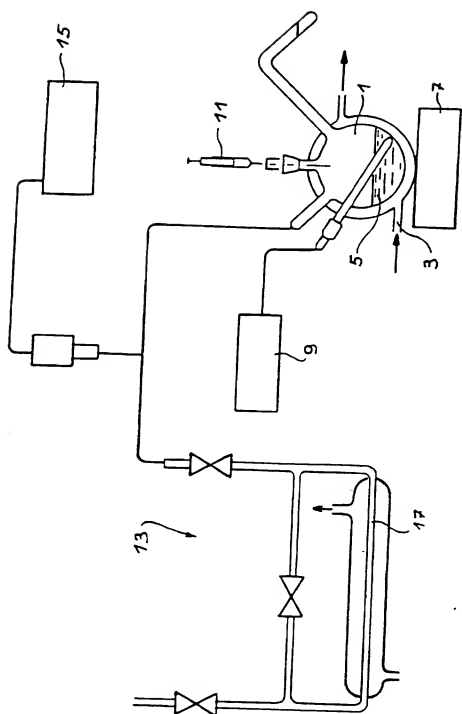


FIG. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC1/FR 95/01287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J45/00 C08F12/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,89 12119 (AQUANAUTICS CORP.) 14 December 1989 see page 13, line 1 - page 27, line 29 ---	1,6,8,9, 13,19
A	EP,A,0 437 875 (EXPLOATERING AB) 24 July 1991 see page 2, line 1 - page 4, line 56 see page 24, line 1 - page 25, line 34 ---	1,2,8,9, 14,17,18
A	EP,A,0 306 334 (BRADSHAW) 8 March 1989 ---	1-5
A	REACTIVE POLYMERS, vol. 3, no. 2, April 1985 pages 101-106, WALENTY SZCZEPANIAK 'SYNTH. AND PROP. OF A CHELATING RESIN CONT. A MACROCYCLIC TETRAAZA SYSTEM AS ACTIVE GROUP' see page 101-102 ---	

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family.

Date of the actual completion of the international search

2 January 1996

Date of mailing of the international search report

15 -01- 1996

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No.
PC1/FR 95/01287

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 120 443 (BRUENING) 9 June 1992 see column 14-15; claims 1,2 ---	1,6,14, 16
A	FR,A,2 613 718 (CNRS) 14 October 1988 cited in the application ---	
A	CHROMATOGRAPHIA, vol. 29, no. 9-10, May 1990 pages 495-499, BAGNOUD 'OUTER-SPHERE LIGAND-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY WITH COPPER-LOADED MACROCYCLIC-BONDED SILICA COLUMN' cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC1/FR 95/01287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8912119	14-12-89	US-A- 5096724 AU-B- 3694189	17-03-92 05-01-90
EP-A-437875	24-07-91	SE-B- 465155 DE-D- 69007769 DE-T- 69007769 JP-A- 5261280 SE-A- 8904258 US-A- 5141966	05-08-91 05-05-94 10-11-94 12-10-93 20-06-91 25-08-92
EP-A-306334	08-03-89	AU-B- 2164288 AU-B- 2704188 AU-B- 641758 AU-B- 7609091 DE-A- 3872628 JP-A- 1139142 US-A- 4943375	09-03-89 11-05-89 30-09-93 01-08-91 13-08-92 31-05-89 24-07-90
US-A-5120443	09-06-92	BR-A- 9206085 CA-A- 2103144 EP-A- 0588941 JP-T- 6508338 NO-A- 934365 WO-A- 9221419	08-11-94 04-12-92 30-03-94 22-09-94 01-02-94 10-12-92
FR-A-2613718	14-10-88	EP-A- 0287436	19-10-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr Internationale No
PCT/FR 95/01287

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J45/00 C08F12/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,89 12119 (AQUANAUTICS CORP.) 14 Décembre 1989 voir page 13, ligne 1 - page 27, ligne 29 ---	1,6,8,9, 13,19
A	EP,A,0 437 875 (EXPLOATERING AB) 24 Juillet 1991 voir page 2, ligne 1 - page 4, ligne 56 voir page 24, ligne 1 - page 25, ligne 34 ---	1,2,8,9, 14,17,18
A	EP,A,0 306 334 (BRADSHAW) 8 Mars 1989 ---	
A	REACTIVE POLYMERS, vol. 3, no. 2, Avril 1985 pages 101-106, WALENTY SZCZEPANIAK 'SYNTH. AND PROP. OF A CHELATING RESIN CONT. A MACROCYCLIC TETRAAZA SYSTEM AS ACTIVE GROUP' voir page 101-102 ---	1-5
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt internationale ou après cette date
- "L" document pouvant jetter un doute sur une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt internationale, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt internationale ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 Janvier 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15-01-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tél.: (+31-70) 340-2040;
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wendling, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCI/FR 95/01287

C.(note) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,5 120 443 (BRUENING) 9 Juin 1992 voir colonne 14-15; revendications 1,2 ---	1,6,14, 16
A	FR,A,2 613 718 (CNRS) 14 Octobre 1988 cité dans la demande ---	
A	CHROMATOGRAPHIA, vol. 29, no. 9-10, Mai 1990 pages 495-499, BAGNOUD 'OUTER-SPHERE LIGAND-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY WITH COPPER-LOADED MACROCYCLIC-BONDED SILICA COLUMN' cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Date internationale No
i/FR 95/01287

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
WO-A-8912119	14-12-89	US-A- 5096724	17-03-92
		AU-B- 3694189	05-01-90
EP-A-437875	24-07-91	SE-B- 465155	05-08-91
		DE-D- 69007769	05-05-94
		DE-T- 69007769	10-11-94
		JP-A- 5261280	12-10-93
		SE-A- 8904258	20-06-91
		US-A- 5141966	25-08-92
EP-A-306334	08-03-89	AU-B- 2164288	09-03-89
		AU-B- 2704188	11-05-89
		AU-B- 641758	30-09-93
		AU-B- 7609091	01-08-91
		DE-A- 3872628	13-08-92
		JP-A- 1139142	31-05-89
US-A-5120443	09-06-92	US-A- 4943375	24-07-90
		BR-A- 9206085	08-11-94
		CA-A- 2103144	04-12-92
		EP-A- 0588941	30-03-94
		JP-T- 6508338	22-09-94
		NO-A- 934365	01-02-94
FR-A-2613718	14-10-88	WO-A- 9221419	10-12-92
		EP-A- 0287436	19-10-88